

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—211447

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月30日

A 61 F 1/00

7916—4C

発明の数 2

A 61 C 8/00

7033—4C

審査請求 有

A 61 K 6/08

6970—4C

C 04 B 35/52

7158—4G

// A 61 M 1/03

6779—4C

B 32 B 5/18

7603—4F

9/00

2121—4F

1 0 1

(全 8 頁)

⑭ 炭素質生体硬組織用インプラント材料及びその製造方法

⑯ 発明者 大谷杉郎

桐生市菱町黒川2010

⑰ 特 願 昭58—84073

⑰ 出 願 人 三菱鉛筆株式会社

⑱ 出 願 昭58(1983)5月16日

東京都品川区東大井5丁目23番
37号

⑲ 発 明 者 川窪隆昌

⑲ 代 理 人 弁理士 桑原尚雄 外1名

群馬県多野郡新町2374—14

明 細 書

1. [発明の名称]

炭素質生体硬組織用インプラント材料及びその製造方法

2. [特許請求の範囲]

(1) 高硬度、高強度、不浸透性を有する緻密質炭素材料から成る芯材表面に厚さ100 μ m以上の炭素質三次元多孔層を構築したことを特徴とする該芯材と該三次元多孔層とが一体賦形されている実質的に炭素材料のみで構成された生体硬組織用インプラント材料。

(2) 該芯材は結晶質黒鉛、カーボンブラック等の炭素質微粉末又は、炭素繊維によつて複合強化された有機高分子樹脂材料を硬化処理又は、不溶・不融化处理等の炭素前駆体化处理を施した後、不活性気相雰囲気中で所定温度以上に焼成して成る炭素質材料である特許請求範囲第1項記載の生体硬組織用インプラント材料。

(3) 該炭素質三次元多孔層は、有機高分子物質の粒子を加熱もしくは溶媒によりその表面を軽く

溶かして粒子間に点融着又は点接着を生じさせて有機高分子多孔体を形成(生成形体)した後硬化処理又は、不溶・不融化处理を施して耐熱変形性を付与させて(炭素前駆体)から不活性気相雰囲気中で所定温度に焼成して成る基本的に粒状焼結構造である炭素多孔体である特許請求範囲第1項に記載の生体硬組織用インプラント材料。

(4) 結晶質黒鉛、カーボンブラック等の炭素質微粉末又は炭素繊維によつて複合強化された有機高分子樹脂材料の成形体、又は硬化処理又は不溶不融化处理等の炭素前駆体化处理を施した成形体、又はこれをさらに不活性気相雰囲気中で所定温度以上に焼成した炭素質材料から成る芯材に、有機高分子物質の生粒子を直接包囲させて加熱もしくは溶媒により該芯材の表面及び粒子間相互に点融着もしくは点接着を生じさせ、又は該芯材表面と該有機高分子物質から成る有機高分子多孔体の生成形体又は、その炭素前駆体、又は炭素化物より成る多孔層面とを有効炭化する有機高分子物質の1種又は2種以上を用いた液状組成物で作られた

炭化接合材を使用して接合結合して一体賦形し、硬化処理又は不溶不融化処理を施した後不活性気相雰囲気中で所定温度に焼成することから成る生体硬組織用インプラント材料の製造方法。

(5) 該焼成は少くとも800℃以上の温度に加熱昇温することから成る特許請求範囲第4項記載の生体硬組織用インプラント材料の製造方法。

(6) 焼成後、気相熱分解炭素被覆処理を行い炭素を析出させて表面を円滑化すると共に補強強化させることを特徴とする特許請求範囲第4項に記載の生体硬組織用インプラント材料の製造方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、生体硬組織用のインプラント材料(埋入材料)及び、その製造方法に関するものである。更に詳しくは、骨や歯の欠損部分を補填、補綴するために供する人工骨、人工歯用の材料として生体内に埋入された場合に生体反応が少なく、生体組織と良く馴染み強固に結合する性質を有し、耐久性に優れた生体硬組織用インプラント材料及びその製造方法に関するものである。

ないこと。

(5) 組織と良く馴染み(生体親和性という)結合すること。

(6) 曲げ強さ、圧縮強さ等の機械的強度が高く、使用上の応力に耐えまた生体環境下で強度劣化しないこと。

(7) 取扱いが容易で消毒が施せること。

(8) 硬度、弾性率が生体硬組織と同等かやゝ大きい程度に調整可能で生体組織と一体化した場合に限りなく天然に近い状態を取り得るものであること。

等の各要件を満たすことが挙げられる。以上の必要要件に照会させて各案材を評価すると、金属材料では前記(1)、(2)、(4)、(8)の条件に対し問題点があり、プラスチック材料では(2)、(3)、(6)の条件に問題となるものが多い。これに対して、最近注目されているセラミックス材料は生体組織に特有の条件である(1)~(5)については殆んど問題は無い。従来セラミックス材料が用いられなかつた理由は、(6)の機械的強度が満たなかつたこと、及び水分の

従来から人工骨及び人工歯として生体内に埋込まれる材料は種々検討され多年に亘る努力がなされたにも拘らず未だ多くの問題点を残しているのが実情である。今迄の金属あるいは、高分子樹脂材料に代替してセラミックスあるいはガラス、炭素等の無機材料が開発され最近注目されるようになり一部のものは実用化され始めた。

インプラント材料は使用部位の形状、寸法、機能によつて要求される特性が様々であり、それに対する設計、素材の選択も亦多種多様である等の非常に難しい条件を多く内在している。

インプラント材が生体内において安全に機能するため必要とされる条件は、

(1) 毒性及び組織刺激性が無く、発癌、アレルギー、近接組織の破壊作用等の障害を起さないこと。

(2) 異物反応(生体外に排出しようとする作用)を引起させないこと。

(3) 生体内で吸収(分解消失)されないこと。

(4) 体液等の影響を受けてイオン化して溶出し

多い生体内環境において強度劣化することが欠点とされていたことによる。この点に関しては、人工サファイヤ単結晶体、又は多結晶体等のアルミナ質材料や、水酸化アパタイト焼結体が開発されたことにより前記した欠点を改良して一部実用に供されるようになった。しかしながら前者のアルミナ質では硬度、弾性率が著しく高く生体にかかる応力が埋入材に集中し、周辺組織に無理な応力が作用してこれを破壊したり甚しくは神経組織に到達してこれを損傷する等の障害を引起する等の問題があり(8)の条件において未だ不十分な点が残されている。後者の合成水酸化アパタイト焼結体は生体の硬組織に極めて近似した物質であり、前記アルミナ質材料の場合のような問題は少ないが、未だ機械的強度が不十分でありアパタイト粉末の合成及び成形焼結技術に困難かつ複雑な工程を余儀なくされる等の問題がある。以上は案材に関連した問題点であるが、更には、施術に際して通常生体硬組織(骨及び歯)に於ける骨折部位の修復や人工関節の埋入及び人工歯根の移植に際して、

インプラント材料を骨に固定するには

(1) インプラント材と骨組織を構造的あるいは、形状的に工夫して自己固定させるセルフロック法。

(2) ネジやボルトナット類を用いて機械的に固定させる方法。

(3) インプラント材と骨とを医用セメント等の接着剤を用いて接着する。

等の手段が採用されている。しかし、何れの方法を用いても長い期間にゆるみを生じてたとえインプラント材そのものに欠陥が無くとも剝落し取り替えなければならない場合がある。

また、歯根としてのインプラント材を歯槽骨内に埋入嵌植して、これに歯冠を固定する歯科治療が行なわれるが、この場合にも前記各種硬質インプラント材料が使用され、その形状も天然歯根型、ピン型、ブレード型、スクリュー型、等の多種類のものが存在し、それぞれの症状に応じて設計されたものが使用に供されている。

この場合には、体内と体表面とにまたがつて用

いられる為、とくに材料-組織界面での接着が必要である。すなわち生体内から体表面へ突出する部分での接着が重要である。これが得られなければ体外からの細菌感染や有害物質の体内への浸透によつて好ましくない結果を招くことになる。

以上のような問題点が残されている現状に鑑み、本願発明者は炭素が1960年代前半から生体用材料として注目され始め、抗血栓性に優れ、組織刺激性がなく、生体との親和性に富み、且つ生体内外の種々の環境下に於ても抜群の安定性を有しており機械強度にも優れた特性を有する材料であつて、その結果人工心臓弁として応用され多くの定着した成功例が発表されており、他にも靱帯、歯根材、人工関節への実用化がなされている点に着目し、更に研究を重ね、生体硬組織との結合が強固となる様な素材、及び構造を検討し、しかも生体機能を維持する上で十分な強度を与えるような形状設計に工夫を行つて、従来には見られない優れた生体硬組織用インプラント材を創製することに成功した。すなわち本発明は、芯材として高

硬度、高強度、不浸透性を有する緻密質炭素材料を用い、該芯材表面に厚さ100 μ m以上の炭素質三次元多孔層を構築することを特徴とし、実質的に炭素のみで構成され、更に必要に応じては該表面に気相熱分解炭素を析出させて被覆処理を施し表面を円滑化すると共に補強強化させた生体硬組織用インプラント材料及びその製造方法に関するものである。

本発明のインプラント材料は、表面が平滑で高硬度であり、曲げ強さ圧縮強さ等の機械的強度に優れ、且つ体液等に対して不浸透性を有する炭素材料で芯材を作り更に該芯材表面に100 μ m以上好ましくは500 μ m以上の多孔層が構築された構造になつている。この多孔構造は、生体との結合を円滑に且つ強固に行なわれしめる上で極めて重要であり、表面に細胞が付着し、固定増殖し易い細孔構造に設計され、まず生体とインプラント材界面に新しく生成されてくるコラーゲン繊維がインプラント表面の多孔組織内に入り込み相互に交織した状態が作り出せるように工夫されている。更

には、この表面多孔層に酸素や栄養分などの供給のため血液等の循環液が浸透し易い細孔分布が適当になされていることが必要である。すなわち芯材近傍では、50 μ m以下、望ましくは20 μ m以下の細孔径を有することが好ましく、この孔径であると毛細血管の浸入が行なわれずに内部に浸入したコラーゲン繊維組織は石灰化して芯材表面と強固に固着する状態を呈し投錨効果を発現するようになる。また細孔径100 μ m以下の多孔層に相隣る中間層では、100 μ m以上好ましくは200 μ m程度の細孔分布を有していることが良く、この領域に於ては毛細血管による酸素及び栄養分の供給が十分になされ、コラーゲン繊維組織は軟骨化された状態で定着する。更に最外表面は200 μ m以上600 μ m以下で好ましくは300 μ m孔径分布を有する多孔層で構築されていることが良い。この孔径分布を有する最外表面では、体液及び血管の浸入が自由であり効果的且つ円滑に細胞増殖活動を行なわせることが可能であり、コラーゲン繊維組織は柔軟に且つ強固にインプラント材と生体硬組

幾部とを投鎔効果により結合し、全く天然に於けるが如き状態を呈する様になる。

こゝで言う多孔層とは、設計された孔径分布を有し、且つ高い空隙率を持つ表面構造の総称であつて、一般的には管理された粒径分布を有する有機高分子物質の微小粒子によつて構成され各粒子相互間において点接着もしくは点融着がなされ、それが強固に焼結炭化されて成る等方性であり、且つ三次元的に空隙を有する炭素質多孔体を指すものである。以上の様に有意な機能を有する本願発明によるインプラント材料は、芯材表面に三次元点焼結多孔層を構築したまゝの状態でも実用に供し得るが、更に表面の構造強度を補強強化すること、及び表面の状態をより滑らかにして細胞の付着を容易にさせる目的で気相熱分解炭素を析出沈着させて該表面を被覆することがより理想的である。この気相熱分解炭素被覆処理は、被処理体（芯材表面に炭素点焼結多孔体層を構築したもの）の温度を600℃以上2,300℃好ましくは700℃～1,100℃に保ち、熱分解炭素原料としては、

ベンゼン、ナフタレン、などの炭化水素化合物、ジクロロエチレン、トリクロルエタンなどのハロゲン化炭化水素を用いることができるが、特にハロゲン化炭化水素を用いる場合にはより低温で処理できる利点がある。気相熱分解炭素の析出、堆積処理に要する時間は条件によつて異なるが、通常1～10時間で行なわれる。以上生体用インプラント材として必要な要件である細胞増殖機能及び生体親和性を中心に、本願に用いる炭素質三次元多孔体の構成及び気相熱分解炭素の被覆処理について記載したが、次に本願における一般的炭素質三次元多孔体の製造方法について説明する。多孔体の原材料として用いる有機高分子物質としては、原理的に固体粒状であつて不活性気相雰囲気中に於て炭素化するものであれば良いが、望ましくは塩素化ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリジビニルベンゼン樹脂等の熱可

塑性樹脂及び、フラン樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂等の熱硬化性樹脂のモノマー又は、初期縮重合体を熱変形可能な程度、もしくは溶媒で溶解可能な程度に軽く硬化させたものを粉碎した粒子、あるいはトラガントガム、アラビアガム、多糖類の如き縮合多環芳香族を分子の基本構造内に持つ天然高分子粒子、又前記に含まれない縮合多環芳香族を分子の基本構造内に持つ合成高分子粒子、すなわちナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、スレン系染料及びその中間体、及び石油アスファルト、コールター、合成樹脂等を300℃～500℃好ましくは380℃～400℃に於て乾留し低分子化合物を除去したものを粉碎した粒子などの内1種又は2種以上の混合物粒子が適している。また、こゝに用いる有機高分子粒子の形状については、特に制限は無いが望ましくは球体であることが良い。粒子の大きさについては、直径又は最大辺が1mm以下の粒子が好ましく、粒子の90%以上が直径又は最大辺が30μm以上であることが良い。

炭素多孔体の気孔率（空隙率）を大きくするには粒径の大きなものを選択し、逆に気孔率の小さいものを得るには、粒径の小さなものを選択すれば良く、気孔径を均一にする為には、該有機高分子粒子を篩又は風簾、水簾等により予め分級して粒径を揃えることによつて達成され、更に中心部が密で外表部が粗であるように設計された気孔率分布を有する多層三次元構造とするには、予め均一径に分級された微細粒子、中級粒子、粗粒子をそれぞれ用意し、成型用平板金型を加熱して初めに微細粒子を入れ軽く融着（溶着）させ、次に中級粒子、粗粒子の順で融着（又は溶着）させて全体を一体化することにより達成される。また、円筒状、円柱状、角柱状等に多孔層の外形を賦形させることを目的とする場合には、これらの形状を有する金型内に粒子を充填させ融着（又は溶着）させることで、その金型の形状を維持した成形体を得ることができる。以上の金型の加熱温度は、使用した有機高分子粒子の少なくとも軟化点以上で融点以下の温度とし、有機高分子粒子が軟化し

その粒子表面層相互間に点融着が生じるように調整する。この場合温度が低すぎれば、軟化による流動性が減じて点融着が生じないし、逆に温度が高すぎる場合には、軟化による流動性が大きくなるので生成された多孔体の気孔が閉ざされたり甚しくは気孔が消滅してしまい欠点が生じて好ましくない。溶媒を用いて点接着を行わしめるにはまず有機高分子粒子可溶の溶媒をその溶解能にも依るが、一般的に該粒子の10重量%以下好ましくは5重量%以下を添加し、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて粒子表面を均一に濡らしたものを前記と同様の成型用金型に投入する。この場合も溶媒は有機高分子粒子の表面のみが溶解され点接着されるに足る必要分だけを添加することが肝要である。賦形された該多孔体は乾燥して溶媒を揮散させて有機高分子多孔体を得る。前記いずれかの方法によつて得た有機高分子多孔体はその後硬化処理を施すか、加熱空気による酸化架橋、もしくは熱濃硫酸等の酸に浸漬して脱水素反応を行なわせて不溶・不融化処理を施して炭素前駆体

ュー形押出機により、所望する形状の押出ダイを用いて高圧下に押出して意図する形状に賦形された丸棒(円柱)状、板状、角柱状の芯材用生成形体が得られた。

方法(2)、マトリックスとして焼成後高い炭素残査収率を示す物質で、比較的容易に熱重縮合可能な高分子化合物のモノマー、プレポリマー、又は低重縮合体の1種又は2種以上の混合物を用い、これに前記方法(1)と同様の炭素質粉末を加えて均一に分散し、これを高剪断力を有するミキシングロール、又は加圧ニーダを用いて強力に練り込み、更にボールミルを用いて高圧に機械的エネルギーを作用させてメカノケミカル反応を誘起させて体質材として用いた該炭素質粉末の一次粒子表面にまでマトリックス樹脂を均一に物理化学的に強固に結合させた成形用粉末組成物を得た。次にこれを通常の加熱プレス成型機を用いて所望の形状に粉末圧縮成形して芯材用生成形体が得られた。

次に、本願発明の主要である芯材表面に炭素質三次元多孔体を構築させる方法について説明する。

とする。

次に本願発明による高硬度、高強度、不透性を有する緻密炭素質芯材(以下芯材と言う)の製造方法について説明する。

芯材の製造方法については、その設計と使用目的に応じて以下に記載するいずれかの方法が採用される。

方法(1)、マトリックスとして後塩素化ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール-バニリン-トラガントガム混合樹脂、等の熱可塑性合成樹脂類を用い、これに高結晶性を有する天然黒鉛粉末、及びカーボンブラック又は炭素繊維チヨップドファイバー等の炭素質粉体を体質材(フィラー)として加えた配合物を高剪断力を有するミキシングロール及び加圧ニーダ等で強力に練り込みマトリックス樹脂と炭素質粉体との界面にメカノケミカルな反応を引起させて炭素質粉体が望ましくは、一次粒子状態に至るまで均一に分散させて成形用組成物を得た。しかる後この組成物を通常のプランジャー型又は、スクリ

第1の方法は、前記(1)及び(2)のいずれかの方法によつて得られた芯材の生成形体を前記多孔体用の原材料である有機高分子物質の生粒状物中に直接埋入(インサート)して、加熱もしくは溶媒により芯材表面及び粒子間相互に点融着又は点接着を生じさせて、芯材と三次元多孔層とが一体賦形された生インプラント成形体を得た。この生インプラント成形体を50℃～300℃好ましくは150℃～200℃に加熱された空気浴中で酸化架橋させるか、又は熱濃硫酸中に浸漬して脱水素反応を行なわせて不溶・不融化させ炭素前駆体とした後、窒素ガス等の不活性気相中で徐々に昇温させ800℃以上の所定の温度に焼成し炭素化させて完成品を得た。

第2の方法は、前記方法によつて得られた芯材の生成形体表面に、予め点融着もしくは点接着によつて三次元多孔体に賦形され前記いずれかの手段によつて不溶・不融化処理の施された多孔体を、炭化結合力を有する液状又はペースト状有機高分子組成物を接着剤として用いて貼り合わせ一体化

させてインプラント生成形体を得た。こゝで、接層剤として用いる液状又はペースト状有機高分子組成物とは、フラン樹脂、フェノール樹脂等の液状又はペースト状のもので炭素化した段階で強固な接合力を有するものであれば良く特別に限定されるものではない。この時、これら接層用液状樹脂に対し微粒黒鉛又はカーボンプラック等の炭素粉末が5～50重量%好ましくは10～20重量%添加された組成物としたものが炭化結合をより強固にするので好ましい。この様にして芯材と多孔体層とが一体に貼り合わされた生インプラント成形体は、前記第1の方法と以下同様にして焼成炭素化し完成品を得た。

第3の方法は、芯材及び多孔体をそれぞれ前記の焼成手段に基づいて炭素化したものを、更に前記炭化接層剤を用いて貼り合わせ一体化させた後再度焼成することにより完全に一体化して炭素化した完成品を得た。

以上、第1、第2、第3の製造方法によつて得られた本願インプラント材料は、前記した如く更

にその必要に応じて気相熱分解炭素をその表面に析出堆積させて被覆することにより表面の円滑化を計ると同時に表面強度を増加させることができる。

本発明の生体硬組織用インプラント材料は次の様な特性を備えている。

- (1) 炭素質三次元多孔層の構造及び細孔径を適切に選択し設計することにより、生体組織の浸入及び内部芯材表面に於ける石灰化による硬骨組織化(骨化)速度を変化させることができる。
- (2) インプラント材内部に浸入したコラーゲン繊維組織先端は芯材表面で骨化して一体化し、中層部は軟骨化し、外表部は新生したコラーゲン繊維組織に覆われて生体骨組織と一体化してインプラント材は投錨効果(アンカーリング)により強固に嵌合され、あたかも自然骨の如き様相を呈する。
- (3) 本インプラント材は、抗血栓性を有し、かつ組織刺激性が極めて少なく、親和性が優れ

るのでその適用場所を選ばない。

- (4) 全体が炭素のみで構成されるため腐食することが無く、又生体環境内に於てその機械的性質が経時劣化するようなことは無い。
- (5) 弾量であり、生体硬組織に近似した弾性率を持つので応力集中等による無理な力を生体に負担させない。

- (6) 表層部に多孔構造を有するので施術に際してインプラント材の自立性があり挿入箇所自由に適合するので他の硬質材料の如きゆるみを生ずることなく長期間の使用に耐える。

次に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1(丸棒状試料)

芯材成形用組成物の材料として、平均重合度800、塩素含有量64.6%の後塩素化ポリ塩化ビニル樹脂(關日本カーバイト社製T-025)を採用し、この後塩素化ポリ塩化ビニル樹脂100重量%に対して、高結晶性天然黒鉛微粉末(平均

粒径 $2.0\mu m$)70重量%を体質材として加えた配合物100重量%に対して更に可塑剤としてジオクチルフタレート25重量%を添加してヘンシェルミキサーを用いて分散した後、表面温度を130℃に保つたミキシングロールを用いて十分に混練を繰返し黒鉛粒子が一次粒子状態に近くなる迄続行してメカノケミカル反応を誘起させた芯材成形用組成物を得た。

この成形用組成物をペント式スクリー押出機を用いて脱気を行いつつ成型温度150℃で押出して直径2.5mmの丸棒(生成形体)を得た。この丸棒を長さ20mmに切断した後直径5.0mmの円筒型の成型用金型中に垂直に立て、金型底部より10mmの深さまで多孔層用材料である有機高分子物質の粒子として、平均重合度800、塩素含有量64.6%である後塩素化ポリ塩化ビニル樹脂(T-025)を用い、これを篩分級して30メッシュの篩を通過し50メッシュの篩に残留した粒子を集めたものを充填した後、金型全体を160℃のエアオープン中に30分間処理した後室温

に冷却して脱型し芯材表面に点融着して一体化したインプラント生成形体を得た。次に、これを100℃に加熱された熱濃硫酸中に20分間浸漬させ脱塩化水素反応及び脱水素反応を行わせた後水洗、乾燥させて不溶、不融化处理を施して炭素前駆体とした。更に窒素ガス中で500℃迄を10℃/hr、500～1,000℃迄を50℃/hrの昇温速度で昇温させ1,000℃で3時間保持した後自然放冷させて焼成を完了させ完全に炭素化した完成インプラント材を得た。

このインプラント材の表面多孔層を形成している細孔径は150μmを中心に±50μmの範囲で分布していた。また試料は芯材部直径2.1mm、最大外径3.6mm、長さ18.0mmの形状を有し、曲げ強さ4,000kgf/cm、圧縮強さ5,500kgf/cmで十分な機械的強度を有していた。

実施例2(板状試料)

芯材成形用組成物として前記実施例1と同様のものを採用しこれを脱気装置を有するプランジャ一式油圧押出成型機を用いて、成型温度130℃、

成型圧力70kgf/cmで厚さ2.5mm、幅30mmに押出成形したものを長さ25mmに切断して板状体(生成形体)を得た。また多孔層構築用材料として、平均重合度740、塩素含有量67.0%の脱塩素化ポリ塩化ビニル(關日本カーバイド社製T-870)を採用し、これを予め篩分級して、①200メッシュ通過(45μm以下90%)の細粒、②100メッシュ通過、150メッシュ残留(平均粒径70μm)の中級粒、③30メッシュ通過、50メッシュ残留(平均粒径280μm)の粗粒、をそれぞれ得た。次に平滑な面を有する横200mm×縦300mmの金型上に上記①の細粒を厚さ1mmに敷き詰めた後、この金型を150℃に加温されたエアーバス中に2分間保持した後室温迄冷却し粒子間相互が軽く融着された多孔層を得た。次にこの細粒層の上に中級粒層、その上に粗粒層を同様の操作を順次繰り返して細孔分布の異なる三層構造を有し一体化した三次元多孔体の生成形体を得た。次にこれを実施例1と同様にして不溶、不融化处理を施し、更に窒素ガス中で10℃/hrの昇

温速度で400℃迄昇温させた後冷却して該三次元多孔体を得た。

別に炭化接合性を有する液状又はペースト状接着剤を用意する。すなわちフラン樹脂初期縮合物(日立化成社製ヒタフランV.F-302)80重量%と天然黒鉛粉末(2μm)20重量%とを配合調整して冷却した3本ロールで練った液状物を作った。

縫いで、前記芯材の板状体表面に、前記多孔体の炭素前駆体を縦10mm×横30mmに裁断したものの二枚を前記接着剤に適宜の硬化剤を添加したものを使用して表裏二面に貼り合わせ一体化させてインプラント生成形体を得た。

次に、これを実施例1と同様の条件で焼成炭化させて目的とする炭素質インプラント材を得た。

表面三次元多孔層を構築している細孔径を測定するために試料を切断したところ芯材近傍では平均15μm、中間部で平均200μm、外表部で平均350μmの細孔径が観察され、その各層間は相互に融着されていた。又芯材表面と多孔層表面は強

固に接合されていてその界面が判別し難い状態であつた。

試料は厚さ4.8mm(芯材部2.0mm)横26mm、縦20mmの形状を有し、曲げ強さ3,500kgf/cm、圧縮強さ5,800kgf/cmで十分な機械的強度を有していた。

実施例3(ブレード型試料)

芯材成形用組成物の材料としてフラン樹脂初期縮合物(日立化成社製ヒタフランV.F-302)100重量%に対して、フアーネスブラック(三菱化成工業社製MA-100)45重量%を体質材として加えた配合物をニーダで均一混合した後表面温度50℃に保たれたミキシングロールを用いて十分に混練し、黒鉛粒子が一次粒子状態に近くなる迄続行しメカノケミカル反応を誘起させて該黒鉛粒子表面がフラン樹脂によつて均一に被覆されるまで繰返した。次にこれを粗砕してボールミルに投入し50時間粉碎して平均粒子径5μmの芯材成形用組成物粉末を得た。この芯材成形用組成物粉末を用いて図_____の形状を有する金

型により温度150℃、100 kgf/cm²の成型圧力で粉末圧縮成型して芯材生成形体を得た。

続いてこの芯材のブレード部の表裏両面に前記実施例2によつて作られた三層構造を持つ三次元多孔体の炭素前駆体を被覆して、前記実施例2によつて調整された接層剤により貼り合わせて一体化させインプラント生成形体を得た。次にこれを180℃に加熱されたエアオープン中で10時間処理して完全に硬化を完了させて炭素前駆体とした。

次にこれを実施例1と同様の条件で焼成炭素化させて目的とする炭素質インプラント材を得た。得られた表面多孔層の構築状態は実施例2と同様であつた。又この試料は表面が硬くガラス状を呈し、曲げ強度1,500 kgf/cm²、曲げ弾性率 2×10^5 kgf/cm²、圧縮破壊応荷重240 kgであり、生体硬組織用インプラント材として好適な特性を示した。

実施例4 (気相熱分解炭素堆積による表面被覆)

前記実施例2によつて作られた炭素質インプラント試料を基材として固定し芯材である板状体に

直接通電することによつて加熱した。堆積条件は以下の通りである。

原料有機物	cis-1,2-ジクロロエチレン
キャリアーガス	アルゴン
原料ガス濃度	14容置%
原料ガス流量	400 ml/min
中心芯材表面温度	900℃

また、堆積に要した時間は5時間を以つて終了させた。

気相熱分解炭素で被覆されたインプラント表面は非常に堅牢で且つ硬く、鋼製ヤスリでは傷が付かない状態であつた。

又、表面層を構築している多孔構造は極めて良く維持されており更に電子顕微鏡観察によれば、その粒子焼結体表面は均質に被覆されており丸みを帯びて平滑化していた。板状体試料の強度は更に増加して曲げ強さ4,200 kgf/cm²、圧縮強さ6,500 kgf/cm²であつた。

以上実施例を示して説明したが、現在これらの試料は、体重4 kgのカニクイザルの歯槽骨内及び

下腿骨中に埋入してインプラント材としての適性を観察中である。

特許出願人 三菱鉛筆株式会社

代理人 弁理士 桑 原 尚 雄

代理人 弁理士 石 田 道 夫

